

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年11月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-396202
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-396202]

出願人 京セラ株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2004-3040619

【書類名】 特許願
【整理番号】 0000325461
【提出日】 平成15年11月26日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/10
【発明者】
 【住所又は居所】 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
 【氏名】 松上 和人
【特許出願人】
 【識別番号】 000006633
 【住所又は居所】 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
 【氏名又は名称】 京セラ株式会社
 【代表者】 西口 泰夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005337
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルであって、前記ガス流路から前記支持基板の正面までの距離をL1、前記ガス流路間の距離をL2としたとき、 $L_2 > L_1$ を満足することを特徴とする燃料電池セル。

【請求項 2】

複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルであって、前記ガス流路から前記支持基板の正面までの距離をL1、前記支持基板の側面側に位置するガス流路から該支持基板の側面までの距離をL3としたとき、 $L_3 > L_1$ を満足することを特徴とする燃料電池セル。

【請求項 3】

複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルの製法であって、複数のガス流路を有する支持基板成形体を形成する工程を具備するとともに、該支持基板成形体が、前記ガス流路から前記支持基板成形体の正面までの距離をL11、前記ガス流路間の距離をL12としたとき、 $L_{12} > L_{11}$ を満足することを特徴とする燃料電池セルの製法。

【請求項 4】

複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルの製法であって、複数のガス流路を有する支持基板成形体を形成する工程を具備するとともに、前記ガス流路から前記支持基板成形体の正面までの距離をL11、前記支持基板成形体の側面側に位置するガス流路から該支持基板成形体の側面までの距離をL13としたとき、 $L_{13} > L_{11}$ を満足することを特徴とする燃料電池セルの製法。

【請求項 5】

L_{11} が0.5mm以上であることを特徴とする請求項3又は4記載の燃料電池セルの製法。

【請求項 6】

請求項1又は2記載の燃料電池セルを収納容器内に複数収納してなることを特徴とする燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池に関し、特に、7 kW未満の家庭用、店舗用として好適に用いられる分散型発電用の燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、次世代エネルギーとして、燃料電池セルのスタックを収納容器内に収納した燃料電池が種々提案されている。

【0003】

図5は、従来の固体電解質型燃料電池の燃料電池セル1を示すもので、燃料電池セル1は、軸長方向に複数のガス流路3を有する多孔質の支持体を兼ねた扁平な空気極からなる内側電極1a上の外周面に、緻密質な固体電解質1b、多孔質な燃料極からなる外側電極1cが順次形成されている。また、固体電解質1b、外側電極1cから露出した内側電極1aには、外側電極1cに接続しないようにインターフェクタ1dが設けられ、内側電極1aと電気的に接続している。

【0004】

このような燃料電池セル1では形状を扁平状とすることにより、燃料電池セル1当たりの発電部の面積を増加させることができ、発電量を増加させることができる。

【0005】

燃料電池は、上記燃料電池セル1を収納容器内に複数収納して構成され、例えば、内側電極1a内部に酸素ガス注入管5を通じて酸素含有ガスを供給し、外側電極1cの外側に燃料ガス（水素）を供給して約1000°Cで発電される。

【0006】

この燃料電池セル1の内側電極1aと固体電解質1b、外側電極1cが重なり合っている部分が発電部であり、この発電部で発生した電流は内側電極1aを電流経路とし、インターフェクタ1dを介して他の燃料電池セル1へと接続される。

【特許文献1】特開昭63-261678号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このような燃料電池セル1の内側電極1aは長尺形状をなすため、一般的に押出成形などで成形され、乾燥工程、仮焼工程を経て作製されるが、このような押出成形で成形された内側電極1aの成形体は乾燥工程、仮焼工程において、内側電極1aの側面とガス流路3との間A、ガス流路3間Bに割れが発生する傾向にあり、信頼性を十分に確保できないといった問題があった。

【0008】

即ち、押出成形で成形された内側電極1aの成形体は、乾燥工程での水分の蒸発や、仮焼工程での有機バインダー成分の分解に伴い収縮が発生する。ガス流路3間距離が短い場合には、成形体外表面が収縮するよりも、成形体内部にあるガス流路3間が先に収縮するため、割れが発生しやすいという問題があった。

【0009】

特に、ガス供給量を増加させるべくガス流路を大きくしたり、電流経路を短くすべく内側電極1aの厚みを薄くしたりすると、支持基板を兼ねる内側電極1aに割れが発生しやすいという問題があった。

【0010】

従来においては、上記観点については何ら考慮されていなかったため、燃料電池セルの製造歩留まりが低かった。さらに、作製された燃料電池セルでも、ガス流路間の距離と、

ガス流路から支持基板までの距離との関係、及びガス流路から支持基板までの距離とガス流路から支持基板の側面までの距離との関係については何ら考慮されておらず、このため最適な支持基板構造が得られていなかった。

【0011】

本発明は、最適な支持基板構造を有する燃料電池セル及び燃料電池を提供すること、及び製造歩留まりの高い燃料電池セルの製法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、ガス流路間の距離とガス流路から支持基板成形体の正面までの距離との関係、及びガス流路から支持基板成形体の正面までの距離とガス流路から支持基板成形体の側面までの距離との関係が一定の関係を満足する場合には、製造工程中において、支持基板成形体の側面とガス流路との間、ガス流路間における割れを防止できることを見出した。また、作製された燃料電池セルでは、ガス流路内のガスを、ガス流路から支持基板を介して固体電解質に十分供給でき、また、起動停止を繰り返した際にも割れ発生の少ないことを見出し、本発明に至った。

【0013】

即ち、本発明の燃料電池セルは、複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルであって、前記ガス流路から前記支持基板の正面までの距離をL1、前記ガス流路間の距離をL2としたとき、 $L_2 > L_1$ を満足することを特徴とする。

【0014】

このような燃料電池セルでは、ガス流路から支持基板の正面までの距離が薄くなるため、支持基板に設けられる固体電解質までの距離が短くなり、ガス流路内のガスを固体電解質に十分に供給することが可能となり、また、ガス流路間の距離が長いため、支持基板の正面間のガス流路間を介して電流が直線状に流れることができ、電流経路を短くすることができ、発電特性を向上できる。

【0015】

また、本発明の燃料電池セルは、複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルであって、前記ガス流路から前記支持基板の正面までの距離をL1、前記支持基板の側面側に位置するガス流路から前記支持基板の側面までの距離をL3としたとき、 $L_3 > L_1$ を満足することを特徴とする。

【0016】

このような燃料電池セルでは、ガス流路から支持基板の正面までの距離が薄くなるため、支持基板に設けられる固体電解質までの距離が短くなり、ガス流路内のガスを固体電解質に十分に供給することが可能となり、また、ガス流路と支持基板の側面との距離が長いため、その部分の強度を十分に得ることができ、起動停止を繰り返しても割れの発生を抑制できる。

【0017】

本発明の燃料電池セルの製法は、複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルの製法であって、複数のガス流路を有する支持基板成形体を形成する工程を具備するとともに、該支持基板成形体が、前記ガス流路から前記支持基板成形体の正面までの距離をL11、前記ガス流路間の距離をL12としたとき、 $L_{12} > L_{11}$ を満足することを特徴とする。

【0018】

このような燃料電池セルの製法では、ガス流路から支持基板成形体の正面までの距離をL11、ガス流路間の距離をL12としたとき、 $L_{12} > L_{11}$ とすることで、乾燥工程等による収縮がガス流路間よりも外表面（ガス流路から支持基板の正面まで）から先に起こるため、ガス流路間に発生する収縮による引っ張り応力を緩和することができ、割れの発生を抑制できる。

【0019】

また、本発明の燃料電池セルの製法は、複数のガス流路が形成された多孔質の支持基板を有し、該支持基板上に固体電解質、電極を形成してなる燃料電池セルの製法であって、複数のガス流路を有する支持基板成形体を形成する工程を具備するとともに、前記支持基板成形体の側面側に位置するガス流路から該支持基板成形体の正面までの距離をL11、前記ガス流路から前記支持基板成形体の側面までの距離をL13としたとき、 $L13 > L11$ を満足することを特徴とする。.

【0020】

このような燃料電池セルの製法では、ガス流路から支持基板成形体の正面までの距離をL11、ガス流路から支持基板成形体の側面までの距離をL13したとき、 $L13 > L11$ とすることで、収縮が最も早く進行する外周側面（ガス流路から支持基板成形体の側面まで）に収縮により発生する応力を、乾燥収縮を遅くすることにより緩和することができ、ガス流路と支持基板成形体の側面との間に発生する割れを抑制できる。

【0021】

また、本発明の燃料電池セルの製法は、 $L11$ が 0.5 mm 以上であることが望ましい。このような燃料電池セルの製法では、支持基板成形体の収縮にともない外表面（ガス流路から支持基板成形体の正面まで）に発生する、応力による割れの発生を抑制できる。

【0022】

本発明の燃料電池は、上記した燃料電池セルを収納容器内に複数収納してなることを特徴とする。このような燃料電池では、燃料電池セルの発電特性を向上でき、しかも破損を防止できるため、信頼性に優れた発電特性の良好な燃料電池を提供できる。

【発明の効果】**【0023】**

本発明の燃料電池セルでは発電特性を向上できる。また、本発明の燃料電池セルの製法では、製造工程における破損を防止し、製造歩留まりを向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0024】**

本発明の燃料電池セルは、図1に示すように、断面が板状で、全体的に見て板状で、かつ柱状の多孔質な導電性支持体（以下、支持基板）33aを具備するもので、この支持基板33aの平坦な一方側正面と両端の弧状の側面を覆うように、多孔質な燃料側電極33bが設けられており、さらにこの燃料側電極33bを覆うように緻密質な固体電解質33cが積層されており、この固体電解質33cの上には酸素側電極33dが順次積層されている。また、前記酸素側電極33dと反対側の支持基板33aの平坦な他方側正面には中間膜33e、インターフェクタ33f、P型半導体33gが順次積層されている。

【0025】

また、本発明の燃料電池セルは、全体的に見て板状でかつ柱状であり、その内部の支持基板33aには断面円形の6個のガス流路34が軸長方向に形成されている。

【0026】

即ち、燃料電池セル33は、断面形状が、幅方向両端に設けられた弧状部Bと、これらの弧状部Bを連結する一对の平坦部Aとから構成されており、一对の平坦部Aは平坦であり、ほぼ平行に形成されている。これらの燃料電池セル33の平坦部Aのうち一方は、支持基板33aの一方側正面に燃料側電極33b、固体電解質33c、酸素側電極33dを形成して構成され、他方の平坦部Aは、支持基板33aの他方側正面に中間膜33e、インターフェクタ33f、P型半導体33gを形成して構成されている。

【0027】

固体電解質33cは、支持基板33aの一方側正面から両側の側面を介して他方側正面にまで延設され、インターフェクタ33fと重畳している。

【0028】

燃料側電極33b、固体電解質33c、酸素側電極33dが重なり合っている部分が発電部である。この発電部分は弧状部Bにまで形成されていてもかまわない。なお、燃料電

池セル33において、平坦部Aに形成された発電部が主たる発電部である。

【0029】

なお、弧状部Bは、発電に伴う加熱や冷却に伴い発生する熱応力を緩和するため、曲面となっていることが望ましい。

【0030】

また、支持基板33aの長径寸法（弧状部を形成する支持基板の側面間距離）は15～40mm、短径寸法（平坦部を形成する主面間距離）が2～10mmであることが望ましい。なお、支持基板33aの形状は板状と表現しているが、長径寸法および短径寸法が変化することにより橢円状あるいは扁平状とも表現できる。

【0031】

支持基板33aの厚みが薄くなるほど、割れが発生しやすいため、支持基板33aの主面間の距離が、特に8mm以下、さらには5mm以下の場合に本発明を用いると効果的である。

【0032】

また、支持基板33aには、図2に示すように、6個のガス流路34が軸長方向に貫通して形成されており、その開口端におけるガス流路34間距離L2は、乾燥収縮が外表面から起きるようにして、ガス流路間に発生する割れを防止すると言う点から1～3mmとされている。また、最も支持基板33aの側面に近いガス流路34と支持基板33aの側面との距離L3は、乾燥収縮の起きる速度を緩和し、側面部に発生する割れを防止するという点から1～3mmとされている。さらに、ガス流路と支持基板33aの主面との距離L1は、外表面で発生する乾燥収縮による応力を緩和させるという点から0.5～1mmとされている。

【0033】

そして、本発明の燃料電池セルでは、ガス流路34から支持基板33aの主面までの距離をL1、ガス流路34とガス流路34の間の距離をL2としたとき、 $L_2 > L_1$ の関係を満足している。このような関係式を満足することにより、薄い支持基板33aのガス流路34間の距離L2が大きいため、その間を電流が直線状に流れることができ、インタークネクタ33fと酸素側電極33d間の電流経路を短くすることができる。また、ガス流路34から支持基板33aの主面までの距離L1が短いため、ガス流路34を流れる燃料ガスが、支持基板33a、燃料電極33bを介して固体電解質33cへ十分に供給することができる。

【0034】

また、ガス流路34から支持基板33aの側面までの距離をL3としたとき、 $L_3 > L_1$ の関係を満足している。このように、ガス流路34から支持基板33aの主面までの距離と、ガス流路34から支持基板33aの側面までの距離を上記の関係式を満足するようにすることで、上記したように電流経路を短くできるとともに、ガス流路34から支持基板33aの側面までの距離L3が長いため、燃料電池の起動停止を繰り返したとしても、側面部分におけるクラックを防止できる。

【0035】

尚、ガス流路34から支持基板33aの主面までの距離L1は、支持基板33aの主面に平行で、ガス流路34に接する直線と、支持基板33aの主面との距離を測定することにより得られる。また、ガス流路34間の距離L2は、それぞれに接する平行な直線（主面と直交）間の距離を測定することにより得られる。さらに、ガス流路34から支持基板33aの側面までの距離L3は、最も外側に位置するガス流路34と、支持基板33aの側面に接する平行な直線（主面と直交）間の距離を測定することにより得られる。

【0036】

この支持基板33aは、Y、Lu、Yb、Tm、Er、Ho、Dy、Gd、Sm及びPrから選ばれた1種以上からなる希土類元素酸化物と、Ni及び／又はNiOとを主成分とすることが望ましい。

【0037】

支持基板33aとインターフェクタ33fの間に形成される中間膜33eは、Ni及び／またはNiOと希土類元素を含有するZrO₂を主成分とするものである。中間膜33e中のNi化合物のNi換算量は全量中35～80体積%が望ましく、さらに50～70体積%が望ましい。Niを35体積%以上とすることで、Niによる導電パスが増加し、中間膜33eの伝導度が向上し、電圧降下が小さくなる。また、Niを80体積%以下とすることで、支持基板33aとインターフェクタ33fの間の熱膨張係数差を小さくすることができ、両者の界面の亀裂が発生を抑制できる。

【0038】

また、電位降下が小さくなるという点から中間膜33eの厚みは20μm以下が望ましく、さらに、10μm以下が望ましい。

【0039】

中希土類元素や重希土類元素の酸化物の熱膨張係数は、固体電解質33cのY₂O₃を含有するZrO₂の熱膨張係数より小さく、Niとのサーメット材としての支持基板33aの熱膨張係数を固体電解質33cの熱膨張係数に近づけることができ、固体電解質33cの割れや、固体電解質33cの燃料側電極33bからの剥離を抑制できる。熱膨張係数が小さい重希土類元素酸化物を用いることで、支持基板33a中のNiを多くでき、導電性支持体33aの電気伝導度を上げることができるという点からも重希土類元素酸化物を用いることが望ましい。

【0040】

なお、軽希土類元素のLa、Ce、Pr、Ndの酸化物は、希土類元素酸化物の熱膨張係数の総和が固体電解質33cの熱膨張係数未満である範囲であれば、中希土類元素、重希土類元素に加えて含有されていても何ら問題はない。

【0041】

また、精製途中の安価な複数の希土類元素を含む複合希土類元素酸化物を用いることにより原料コストを大幅に下げることができる。その場合も、複合希土類元素酸化物の熱膨張係数は固体電解質33cの熱膨張係数未満であることが望ましい。

【0042】

また、インターフェクタ33f表面に、例えば、遷移金属ペロブスカイト型酸化物からなるP型半導体33gを設けることが望ましい。インターフェクタ33f表面に直接金属の集電部材を配して集電すると非オーム接触により、電位降下が大きくなる。オーム接触をし、電位降下を少なくするために、インターフェクタ33fにP型半導体33gを接続する必要があり、P型半導体である遷移金属ペロブスカイト型酸化物を用いることが望ましい。遷移金属ペロブスカイト型酸化物としては、ランタンーマンガン系酸化物、ランタンー鉄系酸化物、ランタンーコバルト系酸化物、又は、それらの複合酸化物の少なくとも一種からなることが望ましい。

【0043】

支持基板33aの正面に設けられた燃料側電極33bは、Niと希土類元素が固溶したZrO₂から構成される。この燃料側電極33bの厚みは1～30μmであることが望ましい。燃料側電極33bの厚みを1μm以上とすることで、燃料側電極33bとしての3層界面が十分に形成される。また、燃料側電極33bの厚みを30μm以下とすることで固体電解質33cとの熱膨張差による界面剥離を防止できる。

【0044】

この燃料側電極33bの正面に設けられた固体電解質33cは、3～15モル%のY等の希土類元素を含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂からなる緻密なセラミックスから構成される。希土類元素としては、安価であるという点からYもしくはYbが望ましい。

【0045】

固体電解質33cの厚みは、10～100μmであることが望ましい。固体電解質33cの厚みを10μm以上とすることで、ガス透過を防止できる。また、固体電解質33cの厚みを100μm以下にすることで、抵抗成分の増加を抑制できる。

[0 0 4 6]

また、酸素側電極 33 d は、遷移金属ペロブスカイト型酸化物のランタン-マンガン系酸化物、ランタン-鉄系酸化物、ランタン-コバルト系酸化物、または、それらの複合酸化物の少なくとも一種の多孔質の導電性セラミックスから構成されている。酸素側電極 33 d は、800°C 程度の中温域での電気伝導性が高いという点から (La, Sr) (Fe, Co) O₃ 系が望ましい。酸素側電極 33 d の厚みは、集電性という点から 30~100 μm であることが望ましい。

[0 0 4 7]

インターロネクタ33fは、支持基板33aの内外の燃料ガス、酸素含有ガスの漏出を防止するため緻密体とされており、また、インターロネクタ33fの内外面は、燃料ガス、酸素含有ガスと接触するため、耐還元性、耐酸化性を有している。

[0048]

このインターフェクタ33fの厚みは、30~200μmであることが望ましい。インターフェクタ33fの厚みを30μm以上とすることで、ガス透過を完全に防止でき、200μm以下とすることで、抵抗成分の増加を抑制できる。

[0049]

このインターフェクタ33fの端部と固体電解質33cの端部との間には、シール性を向上すべく例えば、Niと、 Y_2O_3 を固溶したZrO₂とからなる接合層を介在させても良い。

[0 0 5 0]

なお、上述した支持基板33aと、内側電極33bは、従来用いられている支持体を兼ねた内側電極に置き換えることが可能である。すなわち、支持基板33aと、内側電極33bとを、例えば、N_iとYSZからなる燃料側電極等から形成してもよい。

[0 0 5 1]

以上のような燃料電池セル3-3の製法について説明する。先ず、La、Ce、Pr、Ndの元素を除く希土類元素酸化物粉末とNi及び/又はNiO粉末を混合し、この混合粉末に、有機バインダーと、溶媒とを混合した支持基板材料を押出成形して、図3に示すような板状の支持基板成形体5-5を作製し、これを乾燥、脱脂する。

[0 0 5 2]

支持基板成形体55は、長径寸法（弧状部を形成する支持基板成形体55の側面間距離）は15～40mm、短径寸法（平坦部を形成する主面間距離）が2.5～12.5mmであることが望ましい。支持基板成形体55の厚みが薄くなるほど、割れが発生しやすいため、支持基板成形体55の主面間の距離が、特に10mm以下、さらには6.3mm以下の場合に本発明を用いると効果的である。

[0053]

また、支持基板成形体55には、6個のガス流路34が軸長方向に形成されており、その開口端におけるガス流路34間距離L12は1.2~3.8mmとされ、ガス流路34と支持基板成形体55の側面との距離L13は、1.2~3.8mmとされ、ガス流路34と支持基板成形体55の正面との距離L11は、0.6~1.3mmとされている。

[0.054]

そして、支持基板成形体55において、ガス流路34から支持基板成形体55正面までの距離をL11、ガス流路34とガス流路34の間の距離をL12としたとき、 $L12 > L11$ の関係を満足している。このような関係を満足することにより、乾燥等による収縮がガス流路間よりも外表面から先に起こるため、ガス流路間に発生する収縮による引っ張り応力を緩和することができ、乾燥工程で多発していたガス流路間の割れを抑制できる。

[0 0 5 5]

また、ガス流路34から支持基板成形体55の正面までの距離をL11、ガス流路34から支持基板成形体55の側面までの距離をL13としたとき、 $L13 > L11$ の関係を満足している。このような関係を満足することにより、乾燥等による収縮が最も早く進行する外周側面の、収縮により発生する応力を、乾燥収縮を遅くすることにより緩和するこ

とができ、乾燥工程で多発していたガス流路と側面との間に発生する割れを抑制できる。

【0056】

ここで、L11は0.6mm以上であることが望ましい。これにより支持基板成形体5の収縮にともない外表面に発生する割れを抑制できる。

【0057】

また、乾燥条件は、室温で3日乾燥した後、80℃～150℃の温度範囲で、2時間以上乾燥することが望ましい。さらに、乾燥後に、800～1100℃の温度域で仮焼する。

【0058】

次に、Ni及び／又はNiO粉末と希土類元素が固溶したZrO₂粉末と有機バインダーと溶媒とを混合し、燃料側電極成形体となるスラリーを作製する。

【0059】

次に、前記支持基板成形体の一方側正面に燃料側電極となるスラリーをメッシュ製版を用いて2～10μm厚みになるように塗布し、80～150℃の温度で乾燥する。

【0060】

次に、希土類元素が固溶したZrO₂粉末と、有機バインダーと、溶媒を混合した固体電解質材料を用いてシート状の固体電解質成形体を作製する。次に、前記固体電解質成形体の一方側に前記燃料側電極となるスラリーを、焼成後5～15μmの厚みになるように塗布し、前記支持基板成形体の一方側正面に形成された燃料側電極となる塗布膜に、固体電解質成形体の燃料側電極となる塗布膜が当接するように、かつ、固体電解質成形体の両端面が、他方側正面で所定間隔をおいて離間するように覆い巻き付け、80～150℃の温度で乾燥する。

【0061】

次に、ランタンークロム系酸化物粉末と、有機バインダーと、溶媒を混合したインターニクタ材料を用いてシート状のインターニクタ成形体を作製する。

【0062】

次に、Ni及び／又はNiO粉末、希土類元素が固溶したZrO₂粉末、有機バインダー、溶媒を混合した中間膜成形体となるスラリーを作製し、前記インターニクタ成形体の片方の面に塗布する。

【0063】

次に、このシート状のインターニクタ成形体にスラリーを塗布した面が、露出した支持基板成形体に当接するよう積層する。

【0064】

これにより、支持基板成形体の一方側正面に、燃料側電極成形体、固体電解質成形体を順次積層するとともに、他方側正面に中間膜成形体、インターニクタ成形体が積層された積層成形体を作製する。なお、各成形体はドクターブレードによるシート成形や印刷、スラリーディップ、スプレーによる吹き付けなどにより作製することができ、または、これらの組み合わせにより作製してもよい。

【0065】

次に、積層成形体を脱脂処理し、酸素含有雰囲気中で1300～1600℃で同時焼成する。

【0066】

次に、P型半導体である遷移金属ペロブスカイト型酸化物粉末と、溶媒とを混合し、ペーストを作製し、前記積層体をこのペースト中に浸漬し、固体電解質33b、インターニクタ33fの表面にそれぞれ酸素側電極成形体、P型半導体成形体をディッピングにより形成するか、または、直接スプレー塗布し、1000～1300℃で焼き付けることにより、本発明の燃料電池セル33を作製できる。

【0067】

なお、燃料電池セル33は、酸素含有雰囲気での焼成により、支持基板33a、燃料側電極33b、中間膜33e中のNi成分が、NiOとなっているため、その後、支持基板

33a側から還元性の燃料ガスを流し、NiOを800～1000℃で還元処理する。また、この還元処理は発電時に行つてもよい。

【0068】

セルスタックは、図4に示すように、複数の燃料電池セル33を複数集合せしめてなり、一方の燃料電池セル33と他方の燃料電池セル33との間に、金属フェルト及び／又は金属板からなる集電部材43を介在させ、一方の燃料電池セル33の支持基板33aを、該支持基板33aに設けられた中間膜33e、インターコネクタ33f、P型半導体33g、集電部材43を介して他方の燃料電池セル33の酸素側電極33dに電気的に接続して構成されている。

【0069】

集電部材43は、耐熱性、耐酸化性、電気伝導性という点から、Pt、Ag、Ni基合金、Fe-Cr鋼合金の少なくとも一種からなることが望ましい。なお、符号42は、燃料電池セルを直列に接続するための導電部材である。

【0070】

本発明の燃料電池は、図4のセルスタックを、収納容器内に収納して構成されている。この収納容器には、外部から水素等の燃料ガス及び空気等の酸素含有ガスを燃料電池セル33に導入する導入管が設けられており、燃料電池セル33が所定温度に加熱されることにより発電し、使用された燃料ガス、酸素含有ガスは混合されて燃焼され、収納容器外に排出される。

【0071】

なお、本発明は上記形態に限定されるものではなく、発明の要旨を変更しない範囲で種々の変更が可能である。例えば、内側電極を酸素側電極から形成してもよい。また、酸素側電極33dと固体電解質33cとの間に、反応防止層を形成してもよい。

【0072】

また、支持基板33aと内側電極33bと同じ組成で形成してもよく、例えば、NiとY₂O₃を固溶したZrO₂を用いてもよい。この場合には、支持基板33aと内側電極33bとが、支持体を兼ねる内側電極に置き換えることになる。

【0073】

また、酸素側電極33d、P型半導体33gの成形法も種々の方法を用いてもよいことは勿論である。

【実施例】

【0074】

先ず、NiO粉末をNi金属換算で48体積%、Y₂O₃粉末を52体積%となるよう混合し、この混合物に、ポアーレー剤と、セルロース系バインダーからなる有機バインダーと、水からなる溶媒とを加え、混合した支持基板材料を押出成形して、図3に示すような板状の支持基板成形体を、各々の条件で30本作製した。

【0075】

なお、押出成形の際に、支持基板成形体のガス流路の位置関係を、L11、L12、L13が、表1に示す寸法になるよう変化させた。

【0076】

ガス流路数は6個であり、その形状は断面円形とし、その直径を変化させ、また、支持基板成形体の厚みや支持基板成形体の側面間距離を変化させることにより、L11、L12、L13を変化させた。

【0077】

これらの支持基板成形体を室温乾燥後、130℃の条件で乾燥した。この後、ガス流路間の割れ、支持基板成形体の側面における割れを目視にて観察し、その割合を表1に記載した。この後、焼成後に長さが200mmとなるように支持基板成形体を加工し、1000℃で仮焼した。

【0078】

次に、8YSZ粉末(Y₂O₃を8モル含有するZrO₂)にアクリル系バインダーと

トルエンを加え、固体電解質成形体となるスラリーを作製し、ドクターブレード法にてシート状の固体電解質成形体を作製した。

【0079】

次に、NiO粉末を金属Ni換算量で48体積%、YSZ粉末（Y₂O₃を8モル含有するZrO₂）を52体積%となるように混合し、アクリル系バインダーとトルエンを加え、燃料側電極成形体となるスラリーを作製した。

【0080】

この燃料側電極成形体となるスラリーを、前記支持基板成形体の一方側主面の表面にメッシュ製版を用いて塗布し、130℃の温度で乾燥した。

【0081】

また、上記燃料側電極成形体となるスラリーを前記固体電解質成形体にスクリーン印刷し、130℃の温度で乾燥した。

【0082】

次に、支持基板成形体に形成された燃料側電極成形体の塗布膜に、固体電解質成形体の燃料側電極となる塗布膜が当接し、その両端間が他方側主面で所定間隔をおいて離間するように巻き付け、乾燥した。

【0083】

次に、ランタン-クロム系酸化物粉末と、有機バインダーと、溶媒を混合したインターロネクタ材料を用いてシート状のインターロネクタ成形体を作製した。

【0084】

次に、Ni及び／又はNiO粉末、希土類元素が固溶したZrO₂粉末、有機バインダー、溶媒を混合した中間膜成形体となるスラリーを作製し、前記インターロネクタ成形体の片方の面に塗布した。

【0085】

次に、このシート状のインターロネクタ成形体にスラリーを塗布した面が、露出した支持基板成形体に当接するよう積層し、この積層体を脱バインダー処理し、大気中にて1500℃で同時焼成した。

【0086】

次に、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃粉末と、ノルマルパラフィンからなる溶媒とから、酸素側電極スラリーを作製し、このスラリーを固体電解質に吹き付け、酸素側電極成形体を形成し、また、上記スラリーを焼成したインターロネクタ33fの外面に塗布し、1150℃で焼き付け、P型半導体33gを形成し、図1に示すような本発明の燃料電池セル33を作製した。

【0087】

燃料側電極33bと酸素側電極33dの間に形成された固体電解質33cの厚みは40μm、酸素側電極33dの厚みは50μm、燃料側電極33bの厚みは10μm、インターロネクタ33fの厚みは50μm、P型半導体33gの厚みは50μmであった。また、それぞれの燃料電池セル33の両端部にはそれぞれ15mmの非発電部を形成した。

【0088】

次に、燃料電池セル33の内部に、水素ガスを流し、850℃で、支持基板33a及び燃料側電極33bの還元処理を施した。得られた燃料電池セルにおいて、支持基板の厚み、ガス流路から支持基板の主面までの距離L1、ガス流路間の距離L2、ガス流路から支持基板の側面までの距離L3を求め、表1に記載した。

【0089】

得られた燃料電池セル33の良品について、ガス流路34に水素を流通させ、燃料電池セル33の外側に空気を流通させ、燃料電池セル33をガスバーナーを用いて850℃まで加熱し、3時間発電した後に停止し、この起動停止を10回繰り返し、支持基板の側面とガス流路間の割れを確認し、表1に記載した。

【表1】

試料 No.	成形体(mm)			焼結体(mm)			乾燥後割れの発生数		起動停止10回	
	L11	L12	L13	L1	L2	L3	支持基 板厚み	ガス流路 間の割れ	側面とガス 流路間の割 れ	
1	1	2	2	0.7	1.5	1.5	3.2	0/30	0/30	0/30
*2	1	0.7	2	0.7	0.5	1.5	3.2	13/30	0/30	0/17
*3	1	2	0.5	0.7	1.5	0.4	3.2	0/30	14/30	5/16
4	2	3	3	1.5	2.3	2.3	4.8	0/30	0/30	0/30
5	0.8	2.5	2.5	0.6	1.9	1.9	3.2	0/30	0/30	0/30

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0090】

この表1から、支持基板がL2 < L1、L12 < L11であり、本発明の範囲外の試料No. 2では、乾燥工程終了後にガス流路34とガス流路34の間の割れによる不良が、30本の試料のうち13本確認され、歩留まりが低いことが判る。

【0091】

また、支持基板がL3 < L1、L13 < L11であり、本発明の範囲外の試料No. 3では、乾燥工程終了後に側面とガス流路34の間の割れによる不良が、30本の試料のうち14本確認され、歩留まりが低いことが判る。

【0092】

これに対して、本発明の試料では、ガス流路間における割れ、側面とガス流路間の割れはまったくなく、製造歩留まりが高く、しかも、起動停止を10回繰り返しても側面とガス流路間の割れは全くなかった。

【図面の簡単な説明】

【0093】

【図1】本発明の燃料電池セルを示す断面斜視図である。

【図2】本発明の支持基板を示す横断面図である。

【図3】支持基板成形体を示す横断面図である。

【図4】セルスタックを示す断面図である。

【図5】従来の燃料電池セルを示す横断面図である。

【符号の説明】

【0094】

33・・・燃料電池セル

33a・・・支持基板

33b・・・内側電極（燃料側電極）

33c・・・固体電解質

33d・・・外側電極（酸素側電極）

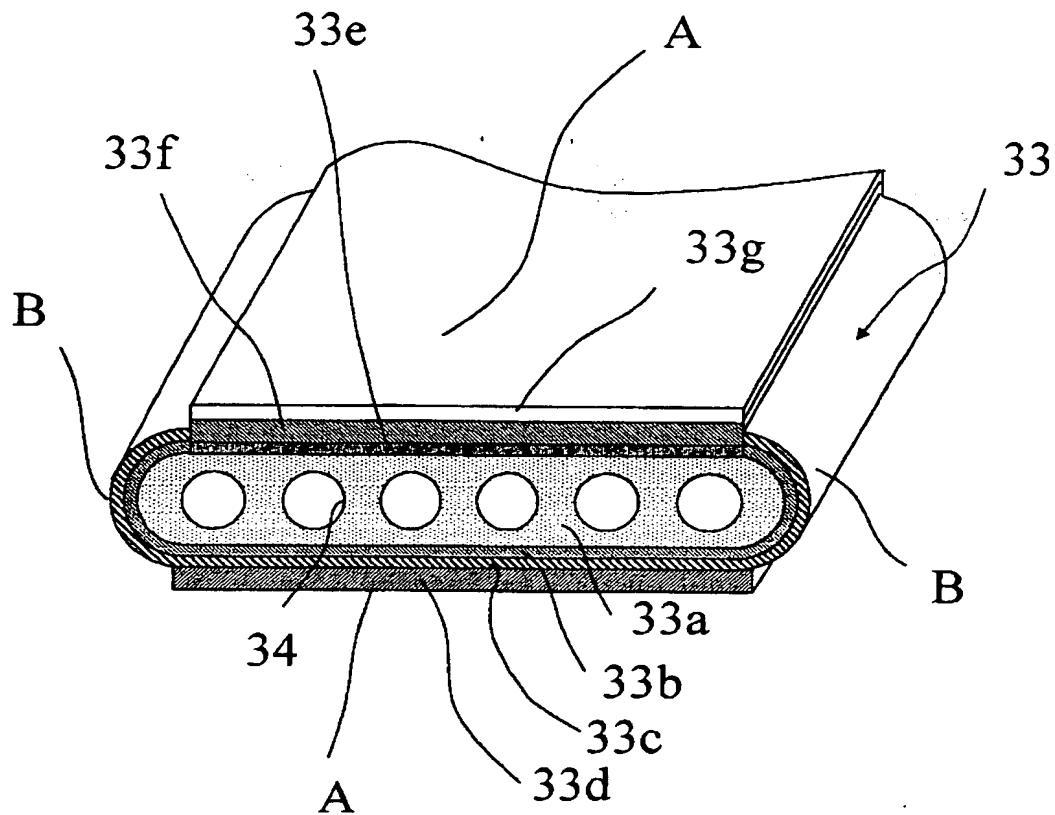
34・・・ガス流路

L1・・・ガス流路から支持基板の正面までの距離

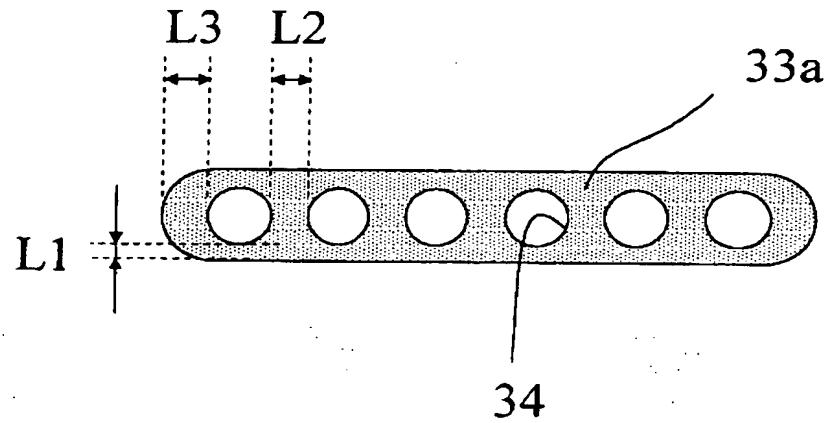
L2・・・ガス流路間の距離

L3・・・ガス流路か支持基板の側面までの距離

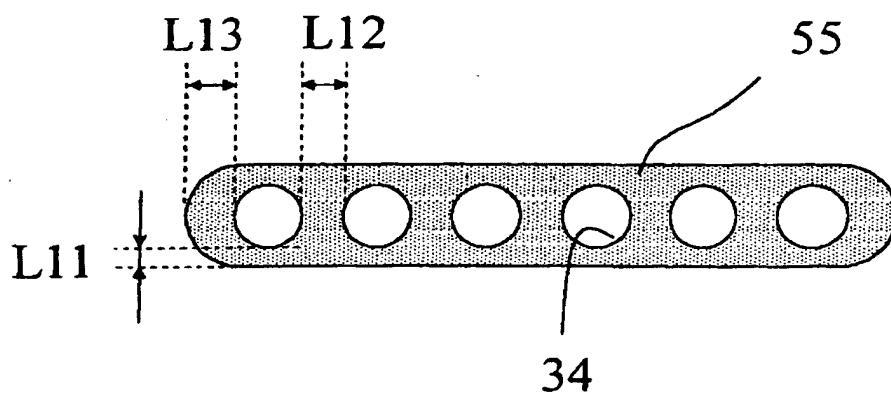
【書類名】 図面
【図 1】



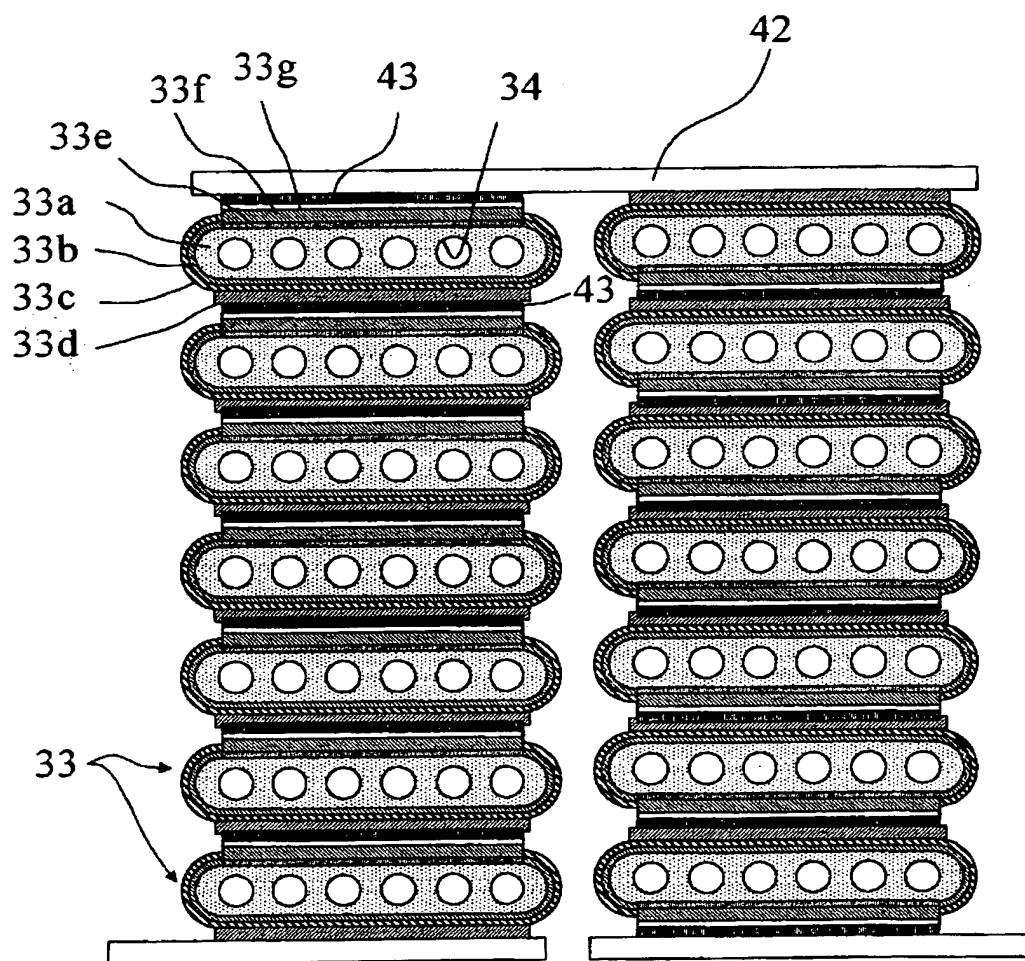
【図 2】



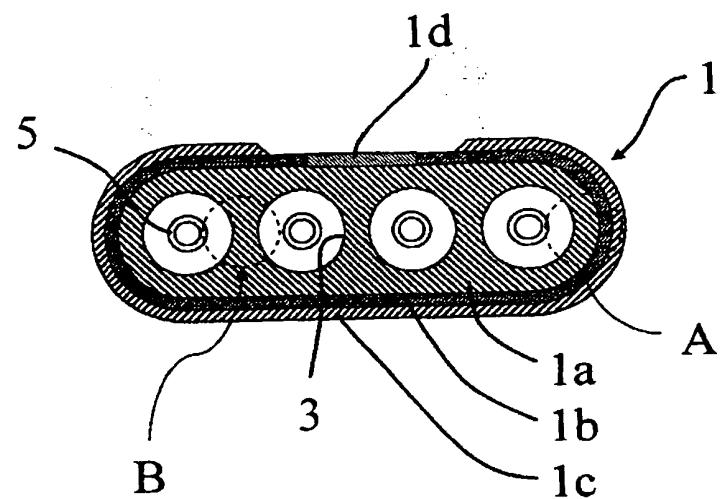
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】最適な支持基板構造を有する燃料電池セル及び燃料電池を提供すること、及び製造歩留まりの高い燃料電池セルの製法を提供する。

【解決手段】複数のガス流路34が形成された多孔質の支持基板33aを有し、該支持基板33a上に固体電解質33c、電極33b、33dを形成してなる燃料電池セル33で、板33a上に固体電解質33c、電極33b、33dを形成してなる燃料電池セル33であって、ガス流路34から支持基板33aの正面までの距離をL1、ガス流路34間の距離をL2としたとき、 $L_2 > L_1$ を満足する。また、ガス流路34から支持基板33aの側面までの距離をL3としたとき、 $L_3 > L_1$ を満足する。

【選択図】図2

特願 2003-396202

出願人履歴情報

識別番号 [000006633]

1. 変更年月日 1998年 8月21日

[変更理由] 住所変更

住所 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
氏名 京セラ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.